



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10208547 A**(43) Date of publication of application: **07 . 08 . 98**

(51) Int. Cl.

H01B 1/22**H05K 3/40**(21) Application number: **09014164**(71) Applicant: **SUMITOMO BAKELITE CO LTD**(22) Date of filing: **28 . 01 . 97**(72) Inventor: **KOMIYATANI TOSHIROU
TAKAHASHI YOSHIYUKI****(54) CONDUCTIVE COPPER PASTE COMPOSITION****(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide good conductivity for a through hole part, improve soldering thermal resistance after moisture absorption, and prevent generation of conductivity failures due to thermal shock by constituting a dendritic copper powder and a binder resin having a specific average particle diameter and an apparent density.

SOLUTION: A dendritic copper powder obtained by an electrolyte or the like in 1 to 25 micrometers in average particle size and 1.0 to 4.0g/cm³ in apparent density and preferably a binder resin of 10 to 40wt.%

with respect to the copper powder are composed. Due to this copper powder, since a contact area between the copper powders is large, the conductive resistance value is low, the surface is relatively hardly oxidized, and there is no jamming during screen printing. This blending quantity of the binder resin is suitable to contact between the copper powders, and in particular, use of resor-type phenol resin is preferable. As required, a solvent of glycol ether or the like, oxidation inhibitor, and dispersant or the like are added. This copper paste is heated and cured after being embedded in a through hole of a printed circuit board by screen printing.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-208547

(43)公開日 平成10年(1998)8月7日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 B 1/22

H 0 1 B 1/22

A

H 0 5 K 3/40

H 0 5 K 3/40

D

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平9-14164

(71)出願人 000002141

(22)出願日 平成9年(1997)1月28日

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72)発明者 小宮谷 壽郎

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

ベークライト株式会社内

(72)発明者 高橋 良幸

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

ベークライト株式会社内

(54)【発明の名称】 導電性銅ペースト組成物

(57)【要約】

【課題】 銅粉同士の接触が大きく、良好な導電性を有する導電性銅ペースト組成物を提供する。

【構成】 銅粉末、バインダー樹脂を必須成分とし、その銅粉末が樹枝状形状であり、以下の特性を持つ導電性銅ペースト組成物であって、好ましくは前記銅粉末に対しバインダー樹脂が10～40重量%配合されている導電性銅ペースト組成物。

(イ) 平均粒子径 1～25 μ m

(ロ) 見掛け密度 1.0～4.0 g/cm³

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 銅粉末、バインダー樹脂を必須成分とし、その銅粉末が樹枝状形状であり以下の特性を有することを特徴とする導電性銅ペースト組成物。

(イ) 平均粒子径 $1 \sim 25 \mu\text{m}$

(ロ) 見掛密度 $1.0 \sim 4.0 \text{ g/cm}^3$

【請求項2】 銅粉末に対しバインダー樹脂が10～40重量%配合されている請求項1記載の導電性銅ペースト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プリント回路基板におけるスルーホール部分の信頼性に優れた導電性銅ペースト組成物に関するものであり、更に詳しくは、紙基材フェノール樹脂基板あるいはガラス布基材エポキシ樹脂基板などのプリント回路基板に設けたスルーホール部分に銅ペーストをスクリーン印刷で埋め込みした後、加熱・硬化することにより、スルーホール部分の良好な導電性を与え、吸湿後においても熱的衝撃に伴うスルーホール部分の導電性不良を起こさない導電性銅ペースト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】紙基材フェノール樹脂基板あるいはガラス布基材エポキシ樹脂基板などのプリント回路基板のランド部にスルーホールを設け、そこに導電性銀ペーストをスクリーン印刷で埋め込み後、加熱硬化してプリント配線板を製造する方法が最近盛んになってきた。しかし、銀ペーストを使用した場合は特に最近ファインピッチ化してきたパターン回路においてマイグレーションの問題が多発している。また、銀は導電性には優れるもの

の高価な金属である。

【0003】このため、最近これに代わるものとして導電性銅ペーストが注目されてきた。ところが銅は酸化し易く、その酸化物は絶縁体であるために、銅の酸化を効果的に抑え、さらには還元作用を持つ物質を配合する必要がある。このような酸化の防止策として、例えば特開昭61-3154号公報や特開昭63-286477号公報などが知られている。しかし、銅ペーストの場合は銅粉同士が十分に接触しなければオーミックコンタクトが得られず銀ペーストの代替えには未だ至っていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】これまで、スルーホール用の銅ペーストとして特願平6-207824号、特願平6-295384号、特願平7-161224号、特願平7-177822号、特願平7-224401号等の明細書に記載されているようにスクリーン印刷で埋め込みした後、加熱・硬化することにより、スルーホール部分の良好な導電性を与え、冷熱衝撃試験や半田ディップ試験など熱的衝撃に伴うスルーホール部分の導電性

2

不良を起こさない銅ペーストを提供してきた。

【0005】この導電性を発現させるにはペースト中の銅粉と銅粉とをその周囲に存在するバインダー樹脂の収縮力で押しつけることが必要である。そのためにはバインダー樹脂の収縮量の程度によって銅粉とバインダー樹脂の配合量を最適化することが必要となる。また、この導電性を高めるためには、すなわち導通抵抗値を低くするためには銅粉の形状が重要な要素となる。

【0006】本発明では、銅粉同士が押しつけられる際に導通抵抗値を低く抑えるためにはその接触面積を大きくすれば良いことに着目し、銅粉の形状として平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ 以上 $25 \mu\text{m}$ 以下であり、見掛密度が $1.0 \sim 4.0 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましいことを見いだした。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は銅粉末、バインダー樹脂を必須成分とし、その銅粉末が樹枝状形状であり以下の特性を持つことを特徴とする導電性銅ペースト組成物であって、さらに好ましくは前記銅粉末に対しバインダー樹脂が10～40重量%配合されていることを特徴とする導電性銅ペースト組成物。

(イ) 平均粒子径 $1 \sim 25 \mu\text{m}$

(ロ) 見掛密度 $1.0 \sim 4.0 \text{ g/cm}^3$

【0008】本発明に用いる銅粉末は樹枝状の電解銅粉であり、その平均粒子径は $1 \sim 25 \mu\text{m}$ 、見掛密度が $1.0 \sim 4.0 \text{ g/cm}^3$ である。平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ 未満では銅粉同士の接触点数が多くなるがこれと同時に接触面積は小さくなる。結果として導通抵抗値が高くなる。また、表面が酸化しやすく扱いも難しくなる。平均粒子径 $25 \mu\text{m}$ を越えるとスクリーン印刷の目を通過できずに目詰まりの原因になりやすい。

【0009】また、見掛密度が 1.0 未満では樹枝状の枝葉が大きすぎて銅粉一粒に存在する隙間が多くなり、銅粉同士が押しつけられたときの接触面積が小さくなるので導通抵抗値が高くなる。また、見掛密度が 4.0 を越えると隙間は少なくなるが樹枝状の枝葉が小さくなる(即ち、球状に近づく)ため、やはり接触面積が小さくなり導通抵抗値が高くなる。

【0010】また、本発明で用いるバインダー樹脂はエポキシ樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂及びフェノール樹脂等が使用可能であるが、特にフェノールとホルムアルデヒドをアルカリ触媒下でメチロール化したいわゆるレゾール型フェノール樹脂が好ましい。

【0011】また、バインダー樹脂の配合量は銅粉末に対し10～40重量%が好ましい。さらに好ましくは20～30重量%である。配合量が銅粉に対し10重量%未満であるとバインド力が不足となり銅粉同士が充分押しつけられず、良好な導電性が発現しない。また、配合量の少ないことは信頼性の低下にもつながる。バインダー樹脂の配合量が銅粉末に対し40重量%を越えると絶

縁層が過剰となり銅粉同士の接触が少なくなる。このことにより初期導通抵抗が高くなり、実用上使用不可能となる。

【0012】本発明において溶剤を使用する場合、スクリーン印刷版の版乾きが抑えられ印刷後の乾燥のしやすさを兼ね合わせたものを選択しなければならない。次のようなグリコールエーテル類が好ましく、設備能力や使用条件にあわせて適宜選択される。例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル等、およびこれらのエステル化類等が用いられるが、使用するバインダー樹脂の溶解性や乾燥条件によって適正な沸点、蒸気圧を持つものを選択することができ、二種以上の混合系も可能である。

【0013】導電性銅ペースト組成物の製造法としては*

*各種の方法が適用可能であるが、構成成分を混合後、三本ロールによって混練して得るのが一般的である。また、必要に応じて組成物中に各種酸化防止剤、分散剤、微細溶融シリカ、カップリング剤、消泡剤、レベリング剤等を添加することも可能である。

【0014】

【実施例】以下に実施例及び比較例を用いて本発明を説明する。

【0015】（実施例）銅粉末として平均粒子径1~25 μ m、見掛け密度1.0~4.0g/cm³である電解銅粉を、バインダー樹脂としてレゾール型フェノール樹脂を、溶剤としてエチレングリコールモノブチルエーテルとプロピレングリコールモノブチルエーテルとプロピレングリコールモノプロピルエーテルの混合溶剤を用い、表1の配合割合に従って三本ロールで混練して導電性銅ペースト組成物を得た。このようにして調製した銅ペーストを住友ベークライト(株)製紙基材フェノール樹脂基板 PLC-2147RH (板厚1.6mm) に設けられた0.5mm ϕ のスルーホールにスクリーン印刷法によって充填し、箱形熱風乾燥機によって150℃、30分間で硬化させた。この試験片のスルーホール1穴あたりの導通性能を抵抗値として測定して確認した。その後、吸湿半田耐熱試験、及び温度衝撃試験を行い、それぞれ初期の導通抵抗からの変化率を求めた。そして、この試験片のスルーホール内部を断面観察し銅ペーストにクラックや剥離が生じていないかを確認した。以上の結果を表1に示す。

【0016】（測定方法）

1. 吸湿半田試験：40℃95%、96時間吸湿処理したものを260℃半田槽に5秒間ディップする。これを2回行う。
2. 温度衝撃試験：-65℃、30分 \leftrightarrow 125℃、30分の温度衝撃試験を1000サイクル繰り返す。

【0017】

【表1】

		実 施 例					
		1	2	3	4	5	6
配 合	銅 粉 A	100					
	銅 粉 B		100			100	
	銅 粉 C			100			
	銅 粉 D				100		100
	バインダー樹脂(フェノール系)	15	20	20	25	10	40
重 量 部	還元剤	5	5	5	5	5	5
	溶 剤	30	30	30	30	30	30
	添加剤	3	3	3	3	3	3
特 性	初期導通抵抗値 (mΩ/穴)	12	9	10	12	8	13
	吸湿半田試験後の変化率(%)	15	10	10	13	10	9
	温度衝撃試験後の変化率(%)	10	5	7	5	13	9
	クラック、剝離の有無	無	無	無	無	有	無

銅粉A：平均粒子径15 μ m、見掛密度4.0g/cm³、樹枝状

銅粉B：平均粒子径10 μ m、見掛密度2.2g/cm³、樹枝状

銅粉C：平均粒子径 5 μ m、見掛密度1.5g/cm³、樹枝状

銅粉D：平均粒子径10 μ m、見掛密度1.0g/cm³、樹枝状

【0018】(比較例1)用いた銅粉として平均粒子径50 μ mで見掛密度が1.0g/cm³の電解銅粉を用いた以外は実施例と同様にして表2の配合銅ペースト組成物を得、実施例と同様に評価した。

(比較例2)用いた銅粉として平均粒子径10 μ mで見掛密度が6.1g/cm³の電解銅粉を用いた以外は実施例と同様にして表2の配合銅ペースト組成物を得、実施例と同様に評価した。

(比較例3)用いた銅粉として平均粒子径10 μ mで見*

*掛密度が0.3g/cm³の電解銅粉を用いた以外は実施例と同様にして表2の配合銅ペースト組成物を得、実施例と同様に評価した。

(比較例4)用いた銅粉として平均粒子径0.5 μ mで見掛密度が2.8g/cm³の電解銅粉を用いた以外は実施例と同様にして表2の配合銅ペースト組成物を得、実施例と同様に評価した。

【0019】

【表2】

		比 較 例			
		1	2	3	4
配 合	銅 粉 E	100			
	銅 粉 F		100		
	銅 粉 G			100	
	銅 粉 H				100
	バインダー樹脂(フェノール系)	50	20	35	15
重 量 部	還元剤	5	5	5	5
	溶 剤	30	30	30	30
	添加剤	3	3	3	3
特 性	初期導通抵抗値 (mΩ/穴)	85	52	110	29
	吸湿半田試験後の変化率(%)	12	40	250	120
	温度衝撃試験後の変化率(%)	10	130	290	100
	クラック、剝離の有無	無	無	無	無

銅粉E：平均粒子径50 μ m、見掛密度1.0g/cm³、樹枝状

銅粉F：平均粒子径10 μ m、見掛密度6.1g/cm³、樹枝状

銅粉G：平均粒子径10 μ m、見掛密度0.3g/cm³、フレーク状

銅粉H：平均粒子径 0.5 μ m、見掛密度2.8g/cm³、樹枝状

【0020】

【発明の効果】本発明における導電性銅ペースト組成物は、プリント回路基板におけるスルーホール部分の信頼

性に優れた導電性銅ペースト組成物であり、更に詳しくは、紙基材フェノール樹脂基板あるいはガラス布基材エポキシ樹脂基板などのプリント回路基板に設けたスルー

BEST AVAILABLE COPY

7

ホール部分に銅ペーストをスクリーン印刷で埋め込みした後、加熱硬化することにより、スルーホール部分の良好な導電性を与え、吸湿後の半田耐熱性や熱的衝撃に伴*

8

* うスルーホール部分の導電性不良を起こさないため高信頼性の電氣的接続が可能となる。